



No active tr

DELPHION

RESEARCH

PRODUCTS


INSIDE DELPHION

[Log Out](#) | [Work Files](#) | [Saved Searches](#) | [My Account](#)

Search: [Quick/Number](#) | [Boolean](#) | [Advanced](#) | [Derwent](#)

The Delphion Integrated View

Get Now: ☒ PDF | [File History](#) | [Other choices](#)
Tools: [Add to Work File](#) | [Create new Work File](#)

View: [INPADOC](#) | Jump to: [Top](#)
Go to: [Derwent](#)
 [Email](#)

Title: JP2001121003A2: ARTICLE HAVING PHOTOCATALYTIC ACTIVITY

Derwent Title: Photocatalytic articles, e.g. windows, comprise a laminate of photocatalyst layer and electron receiving layer [[Derwent Record](#)]

Country: JP Japan

Kind: A2 Document Laid open to Public inspection ¹

Inventor: DOSHITA KAZUHIRO;
KAWAHARA TETSUO;
TADA HIROAKI;

Assignee: NIPPON SHEET GLASS CO LTD
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 2001-05-08 / 1999-10-29

Application Number: JP1999000309462

IPC Code: Advanced: B01D 53/86; B01J 35/02; C03C 17/34; C07B 37/06;
Core: B01J 35/00; C07B 37/00; more...
IPC-7: B01D 53/86; B01J 35/02; C03C 17/34; C07B 37/06;

Priority Number: 1999-10-29 JP1999000309462

Abstract: PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an article covered with a photocatalyst film which has a high activity to an organic compound decomposition reaction and does not suffer action saturation or deterioration of photocatalytic action even by exposure to high intensity light or by exposure to light for a long period of time.

SOLUTION: An article having a photocatalytic activity and formed by laminating a photocatalyst layer comprising an n type semiconductor and an electron accepting layer comprising an n type semiconductor having a larger energy band gap than that of the n type semiconductor of the photocatalyst layer on the surface of a substrate is characterized in that one layer of the photocatalyst layer and the electron accepting layer, which is farther, from the substrate covers a part of the other layer nearer to the substrate.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

Family: None

Other Abstract Info: CHEMABS 134(23)334213C CHEMABS 134(23)334213C



[Nominate this for the Gallery...](#)





Copyright © 1997-2006 The Tho

[Subscriptions](#) | [Web Seminars](#) | [Privacy](#) | [Terms & Conditions](#) | [Site Map](#) | [Contact U](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-121003

(P2001-121003A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ⁸ (参考)
B 0 1 J 35/02	Z A B	B 0 1 J 35/02	Z A B J 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		C 0 3 C 17/34	Z 4 G 0 5 9
C 0 3 C 17/34		C 0 7 B 37/06	4 G 0 6 9
C 0 7 B 37/06		B 0 1 D 53/36	G 4 H 0 0 6
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-309462

(22) 出願日 平成11年10月29日 (1999. 10. 29)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号

(72) 発明者 益下 和宏

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72) 発明者 河原 哲郎

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72) 発明者 多田 弘明

奈良県奈良市千代ヶ丘2丁目6-89

(74) 代理人 100069084

弁理士 大野 精市

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒活性を有する物品

(57) 【要約】

【課題】 光照射強度が大きくても、または光照射が長期間に及んでも光触媒作用が飽和または低下しない、有機物分解反応に対する活性が大きい光触媒膜を被覆した物品を提供する。

【解決手段】 基体表面に、n型半導体からなる光触媒層と、光触媒層のn型半導体のエネルギーバンドギャップよりも大きなエネルギーバンドギャップを持つn型半導体からなる電子受容層とが積層された光触媒活性を有する物品であって、光触媒層と電子受容層のうちの基体から遠い一方の層が基体から近い他方の層の一部を被覆していることを特徴とする光触媒活性を有する物品である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体表面に、n型半導体からなる光触媒層と、光触媒層のn型半導体のエネルギーバンドギャップよりも大きなエネルギーバンドギャップを持つn型半導体からなる電子受容層とが積層された光触媒活性を有する物品であって、前記光触媒層と前記電子受容層のうちの前記基体から遠い一方の層が基体から近い他方の層の一部を被覆していることを特徴とする光触媒活性を有する物品。

【請求項2】 前記基体表面に前記電子受容層、前記光触媒層をこの順に積層し、光触媒層が電子受容層表面の面積の5～95%を被覆しており、光触媒層の領域の実質的な幅、および光触媒層に被覆されていない電子受容層の領域の実質的な幅のいずれもが、100nm～10mmである請求項1に記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項3】 前記基体表面に前記光触媒層、前記電子受容層をこの順に積層し、電子受容層が光触媒層表面の面積の5～95%を被覆しており、電子受容層の領域の実質的な幅、および電子受容層に被覆されていない光触媒層の領域の実質的な幅のいずれもが100nm～10mmである請求項1に記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項4】 前記光触媒層が酸化チタンの酸化物半導体膜である請求項1～3のいずれか1項に記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項5】 前記電子受容層が、酸化ニオブ、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化亜鉛および酸化ジルコニウムからなる金属酸化物の群から選ばれた少なくとも1種の酸化物半導体膜である請求項1～4のいずれか1項に記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項6】 前記電子受容層がフッ素をドープした酸化錫の膜である請求項5に記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項7】 前記光触媒層の厚みが30～2000nmである請求項1～6のいずれかに記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項8】 前記電子受容層の厚みが5～500nmである請求項1～7のいずれかに記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項9】 前記基体が透明なガラス板である請求項1～8のいずれかに記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項10】 前記ガラス板と前記光触媒層または前記電子受容層の間に、前記ガラス板中に含有するアルカリ成分が拡散するのを防止するためのアルカリ拡散防止膜が設けられている請求項9に記載の光触媒活性を有する物品。

【請求項11】 前記光触媒活性を有する物品は、最表面に親水性の膜を有する請求項1～10のいずれかに記載の光触媒活性を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光触媒層を被覆した物品、特に、有害物質分解、防汚性、防曇性等の機能を有する光触媒膜被覆物品に関する。

【0002】

【従来技術】 酸化チタンの光触媒機能を有する薄膜を用いて、有害物質を分解する環境浄化技術や、有機物汚れを分解するとともに表面を親水化することで防汚性を得る技術を種々の物品に応用することが試みられている。この場合、実用的な機能を有するためには、酸化チタン膜の光触媒活性を大きくすることがきわめて重要である。

【0003】 光触媒活性を大きくするためには、酸化チタン膜中で光照射によって励起された電子と正孔の電荷分離を促進し、再結合の機会を少なくすることが試みられている。

【0004】 特開平11-10006号公報には、基体と光触媒層の間に導電性の中間層を設けた積層構成の光触媒物品が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来技術においては光触媒層内部の励起電子あるいは正孔が減少し、表面近傍のバンドの曲がり維持されるので光照射強度が増加しても光触媒活性が低下しない。しかしながら、さらに光照射強度が大きき、あるいは光照射が長期間に及ぶと、中間層に電子が蓄積し、意図した効果が得られないという問題があった。

【0006】 本発明は光照射強度が大きくても、または光照射が長期間に及んでも光触媒作用が飽和または低下しない、有機物分解反応に対する活性が大きい光触媒膜を被覆した物品を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、基体表面に、n型半導体である光触媒層と、光触媒層よりも大きなエネルギーバンドギャップを持つn型半導体からなる電子受容層とが積層された光触媒活性を有する物品であって、光触媒層と電子受容層のうちの基体から遠い一方の層が基体から近い他方の層の一部を被覆していることを特徴とする光触媒活性を有する物品である。

【0008】 光触媒層に光が照射されると、膜中に電子-正孔対が生成する。この電子-正孔対のうち物品表面に存在または移動したものが光触媒活性に寄与し、特に正孔による有機物分解能力が大きい。

【0009】 本発明において、光触媒層をn型の半導体膜とし、光触媒層のバンドギャップよりも大きいバンドギャップを有するn型の半導体である電子受容層とを接合することにより、光照射によって光触媒層内に生成した電子-正孔対のうち、電子は電子受容層へと移動し、正孔は上記接合界面から遠ざかるように移動する。正孔は光触媒層表面で、直接あるいは水分子との反応で生成するヒドロキシラジカルを介して、有機物分解反応を促

進する。電子は電子受容層の表面で、酸素分子との反応によってスーパーオキシドアニオンを生成し、さらにこれがプロトンと反応することによりペルオキシラジカルとなって有機物分解に寄与する。

【0010】図1は、本発明の積層構造が有するエネルギーバンド構造を説明する図である。光触媒層(TiO₂層)と電子受容層(SnO₂層)の界面の電荷分離効果によって、正孔(h⁺)は光触媒層外側表面へ移動し、電子(e⁻)は電子受容層側へ移動し、再層内部での電子-正孔の再結合が抑制される。さらに正孔と電子がともに表面での反応(有機物、水、酸素とのそれぞれ酸化反応および還元反応)によって消費されることによって、光照射強度が大きい場合や光照射が長期間に及んだ場合でも電子受容層内に電子が蓄積することがなく、光触媒層-電子受容層界面での電荷分離効果が維持される。

【0011】光触媒層と電子受容層は、電荷分離の効果を大きくするためには広い界面で接しているのが好ましく、また両方がともに物品表面に露出している必要がある。このような要件は、基体表面に電子受容層を設け、さらに光触媒層を電子受容層表面の一部を被覆するように設けることによって実現できる。あるいは、基体表面に光触媒層を設け、電子受容層を光触媒層表面の一部を被覆するように設けても実現できる。なお後述のごとく、物品最表面に電荷の外側への移動を妨げない程度のオーバークोट、例えば親水性膜、を設けることは可能である。

【0012】外側に露出している光触媒層と電子受容層の面積の割合は、光触媒層からの正孔と電子受容層からの電子の両方が空気や水の分子と反応する必要がある。従って、基体表面に前記電子受容層、前記光触媒層の順に積層されている場合は、光触媒層が電子受容層表面の面積の5〜95%を被覆することが好ましく、30〜70%を被覆することがさらに好ましい。同様に、基体表面に前記光触媒層、前記電子受容層の順に積層されている場合は、電子受容層が光触媒層の面積の5〜95%を被覆することが好ましく、30〜70%を被覆することがさらに好ましい。

【0013】光触媒層と電子受容層の露出部分の形状には制限はないが、露出部分のパターンのサイズには好ましい範囲がある。パターンの実質的な幅を100nm〜10mmとするのが好ましく、1μm〜3mmとするのがさらに好ましい。ここで実質的な幅とは、光触媒層と電子受容層の界面で分離された電荷の面方向の移動に関係した概念である。例えば光触媒層と電子受容層の露出部分が細長い形状の場合にはその幅であり、一方が島状の形状の場合には島の短径と島の平均的な間隔である。また意匠性や製造上の問題で起こる局所的なくびれや大きな単一領域は考慮しない。幅が小さすぎると表面での電子と正孔の再結合の割合が増える。光触媒層や電子受

容層の導電率を高くすると幅を大きくすることが可能であるが、導電率を高くするために欠陥密度を高くし過ぎると層内部での再結合が増えるため、光触媒層と電子受容層の両方が露出している効果が小さくなる。工業的には幅が50μm以上ならフレキシ版による印刷法が利用できるため、低コストでの製造が可能になる。

【0014】図2に光触媒層と電子受容層の露出部分の形状パターン(平面図)の例を示す。ここで斜線部分は光触媒層の露出領域を示す。図中のAは、細長い形状の場合(図(a)、(c)および(f))には、その幅(図(f)では平均幅)を示し、島状の形状の場合(図(b)、(d)および(e))は、その短径を示している。そして図中のBは電子受容層の露出部分の領域の実質的な幅を示している。この斜線部分が電子受容層の露出領域であるとした場合も、同様である。

【0015】本発明においては、光触媒層を酸化チタン(TiO₂)の酸化物半導体膜(バンドギャップ: 2.7 eV)で構成する。3.0 eV、アナターゼ構造では3.2 eV)で構成するのが、大きな光触媒活性の膜とする上で好ましい。酸化チタン膜以外の膜としては、たとえばチタン酸ストロンチウム(SrTiO₃、バンドギャップ: 3.2 eV)の膜が好ましい光触媒層として例示できる。光触媒層は、酸化チタン膜の代わりに、酸化チタンの微粒子をたまため二酸化珪素の膜のなかに分散させたものであってもよい。

【0016】光触媒層の厚みは、30nm以上とすることが好ましく、さらに50nm以上とすることがさらに好ましい。厚みが30nm未満であると光の吸収が十分に行われないからである。一方厚みの上限は2000nm以下とするのが好ましい。厚みが2000nmを超えると、電子受容層との接合の効果が相対的に小さくなり、電子受容層を設けた効果が十分に発揮できなくなるからである。このような観点から光触媒層の厚みは1000nm以下とするのがさらに好ましい。

【0017】本発明に用いられる電子受容層は、光触媒層のn型半導体のエネルギーバンドギャップよりも大きなバンドギャップを有するn型半導体からなり、このバンドギャップの差は0.05 eV以上であることが好ましい。例えば、酸化ニオブ(Nb₂O₅: 3.4 eV)、酸化錫(SnO₂: 3.5 eV)、酸化アルミニウム(Al₂O₃: 5 eV)、酸化亜鉛(ZnO: 3.3 eV)および酸化ジルコニウム(ZrO₂: 5.0 eV)からなる金属酸化物群から選ばれた少なくとも1種の酸化物半導体膜で構成するのが好ましい。

【0018】また、これらの電子受容層に酸素欠陥や不純物元素を導入することで、電子の移動度を上げることができる。例えば酸化錫に0.01〜1重量%のフッ素をドーピングすることで、比抵抗を0.001〜0.0001Ω・cm以下に下げることができる。

【0019】電子受容層の厚みは5nm以上とするのが

好ましい。厚みが5nm未満であると、トンネル効果により光触媒層との接合効果が十分に発揮できないからである。一方、厚みの上限は、電子受容層が基体側にあって光を基体側から入射させない場合には特に制限はないが、光に対して透明な基体を使用して光を基体側から入射させる場合には、光触媒層に十分な光量が届くよう、500nm以下とするのが好ましい。また電子受容層が光触媒層よりも外側にある場合には電子の表面への移動を潤滑に行わせるために、500nm以下とするのが好ましい。

【0020】本発明において用いられる基体は特に限定されない。光学的には透明体、不透明体、材料的には金属、セラミックス、ガラス、プラスチックなどが用いられる。基体を透明なシリケートガラス板、たとえばフロート製造で製造されたガラス板とすることにより、環境浄化作用や汚れ防止効果のある窓ガラスとすることができ

る。

【0021】シリケートガラス中には、通常溶融性を確保し、板状に成形するためなどの理由により、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ成分が含まれる場合が多い。ガラス板中にアルカリ成分が含まれる場合、ガラス板と光触媒層あるいは電子受容層との間にアルカリ拡散防止膜を介在させて、アルカリ成分が拡散するのを防止するのが好ましい。このようなアルカリ拡散防止膜として二酸化珪素膜、窒化珪素膜、珪素の酸化膜等が例示できる。その他の金属酸化物の膜も用いることができる。

【0022】本発明の電子受容層として好ましい上記の酸化ニオブ、酸化錫、酸化アルミニウム、酸化亜鉛および酸化ジルコニウムからなる金属酸化物膜は、それ自体でアルカリ溶出防止性能を有する。

【0023】アルカリ溶出防止膜を被覆することにより、光触媒層を形成するに際して受ける基体の加熱により、アルカリ成分が光触媒層に拡散してその結晶性を損なったり、膜の電子構造を乱すことを防止し、それにより光触媒活性が低下するのをいっそう防止することができる。

【0024】本発明においては、物品の表面に親水性の膜を形成することができる。親水性の膜を被覆することにより、表面をいっそう親水性にすることができる。親水性の膜の厚みは、光触媒層や電子受容層からの電荷の表面への移動を妨げない厚みにするがよく、そのような観点から20nm以下、好ましくは10nm以下、さらに好ましくは5nm以下とするのがよい。親水性の膜は、物品全体を覆うように被覆されていてもよく、その一部を覆うように被覆されていてもよい。親水性の膜の材料としては、酸化珪素などの膜が好ましいものとして例示できる。

【0025】また、光触媒活性や親水性を高めるためにアルカリ溶出防止膜、光触媒層、電子受容層、親水性の

膜のいずれかが凹凸を有する表面となるように形成して、物品の表面に凹凸を設けてもよい。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を実施例および比較例にもとづいて詳述する。図3は本発明の光触媒活性を有する物品の一実施例の断面図および平面図である。光触媒活性を有する物品1は、基体であるガラス板2の表面にアルカリ溶出防止膜である二酸化珪素膜3、および電子受容層である酸化錫にフッ素をドーブした膜4が被覆され、その上に光触媒層である酸化チタン膜5が、電子受容層4と光触媒層5の両方が外側に露出するように、互いに隔てられた複数の列状に積層されている。そしてその上に親水性の膜6が被覆されている。このうち、電子受容層4と光触媒層5は必須の膜であり、アルカリ溶出防止膜3および親水性膜6は必要に応じて適宜設けられる膜である。

【0027】【実施例1】フロート製法による2mm×20mm×4.0mmの大きさのソーダライムシリケートガラス板の片側表面に、それぞれCVD法によって厚さ30nmの二酸化珪素膜と厚さ100nmのフッ素をドーブした酸化錫膜を順次被覆した。さらに、チタンブキシド、ベンゾイルアセトン、メタノールおよび水を混合攪拌した液をディップ法でコーティングし、100℃で乾燥した。幅1mm、間隔1mmのストライプ状模様をフォトマスクを介して紫外線を照射し、紫外線の当たらなかった部分をエタノールで除去した後、約460℃で1時間焼成した。これにより、電子受容層である酸化錫膜上に、幅1mm、長さ20mmのストライプを間隔1mmで20本並べた形状に、厚さ60nmの酸化チタン膜が形成された。

【0028】【比較例1】フロート製法による2mm×20mm×4.0mmの大きさのソーダライムシリケートガラス板の片側表面に、CVD法によって厚さ30nmの二酸化珪素膜と厚さ100nmのフッ素をドーブした酸化錫膜を順次被覆した。さらに、チタンブキシド、ベンゾイルアセトン、メタノールおよび水を混合攪拌した液をディップ法でコーティングし、100℃で乾燥した。全体に紫外線を照射した後、約460℃で1時間焼成した。これにより、電子受容層である酸化錫膜上に、酸化錫膜全体を覆うように厚さ60nmの酸化チタン膜が形成された。

【0029】【比較例2】石英ガラス板の片側表面に、チタンブキシド、ベンゾイルアセトン、メタノールおよび水を混合攪拌した液をディップ法でコーティングし、100℃で乾燥した。全体に紫外線を照射した後、約460℃で1時間焼成した。これにより、厚さ60nmの酸化チタン膜が形成された。

【0030】実施例1、比較例1、比較例2のサンプルについて、アセトアルデヒドガス(CH_3CHO)の分解活性を測定した。密閉した容積3リットルの容器中に

サンプルとアセトアルデヒドガスを入れ、サンプルに容器外部より石英ガラスの窓を通して高圧水銀灯の光をサンプルの膜面側から照射し、容器内の空気を照射開始時から15分毎に5ミリリットルずつ抜き取り、アセトアルデヒド濃度を測定した。このとき、時間 t に対して、アセトアルデヒド初期濃度 C_0 と時間 t におけるアセトアルデヒド濃度 C の比の自然対数を $\ln(C_0/C)$ プロットし、このプロットの傾きをアセトアルデヒド分解反応速度定数 k とする。 k は時間の逆数の次元を持ち、容器の容積や照射光強度の関数であるが、同条件での測定では k が大きいほどアセトアルデヒド分解活性は高い。

【0031】図4に実施例1、比較例1について、照射光中の紫外線強度が 1.6 mW/cm^2 の場合のアセトアルデヒド濃度 C (ppm)の変化を示す。比較例1では、当初のアセトアルデヒド分解反応速度が小さく、しかも時間の経過とともにアセトアルデヒド分解反応速度が小さくなっていくのに対して、実施例1ではサンプル表面に露出している酸化チタンの面積が比較例1の半分しかないにもかかわらず、アセトアルデヒド分解反応速度は大きく、時間の経過に伴う分解反応速度の減少も見られない。

【0032】図5に実施例1、比較例1、比較例2について、照射光の強度を変えてアセトアルデヒド分解反応速度を測定した。比較例1では比較例2に比べて下地層である酸化錫膜の効果によって活性が高くなっているが、光強度が大きくなると、アセトアルデヒド分解反応定数は、グラフのプロット線が下向きに曲がっていることから判るように、光強度に比例して増大しなくなっており、その効果が小さくなっており、電子-正孔の再結合の影響が現れている。実施例1では、光強度が大きくなっても電荷分離の効果が有効に発揮され、光強度に比例

してアセトアルデヒド分解反応定数が増大している。

【0033】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、基底表面に、 n 型半導体である光触媒層と、光触媒層よりも大きなエネルギーバンドギャップを持つ n 型半導体からなる電子受容層とを積層し、光触媒層と電子受容層のうちの基底から遠い一方の層が基底から近い他方の層の一部を被覆するようにすることで、光触媒層中で生成した電子-正孔対の両方を表面反応に供し、光照射強度が大きい場合や光照射が長期間に及んだ場合でも光触媒層-電子受容層界面での電荷分離効果が維持され、高い光触媒活性を有する物品を提供することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の積層構造が有するエネルギーバンド構造を説明する図

【図2】 本発明の光触媒層と電子受容層の露出部分の形状の例を示す平面図

【図3】 本発明の光触媒活性を有する物品の一実施例の断面図および平面図

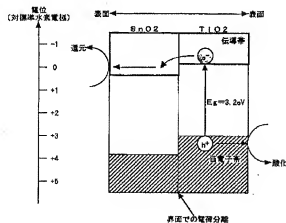
【図4】 本発明の実施例1と比較例1のアセトアルデヒド分解反応速度を示すグラフ

【図5】 本発明の実施例1、比較例1、比較例2のアセトアルデヒド分解反応速度定数と照射する紫外線の強度の関係を示すグラフ

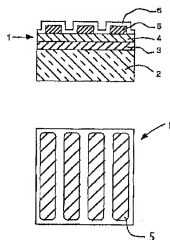
【符号の説明】

- 1：本発明の物品
- 2：ガラス板
- 3：二酸化珪素のアルカリ拡散防止膜
- 4：フッ素をドーパした酸化錫の電子受容膜
- 5：酸化チタンの光触媒膜
- 6：親水性膜

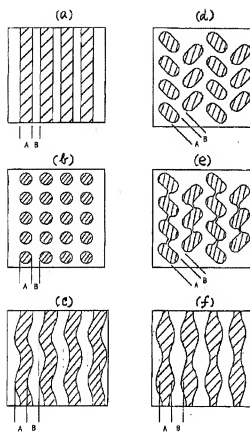
【図1】



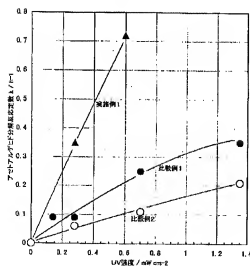
【図3】



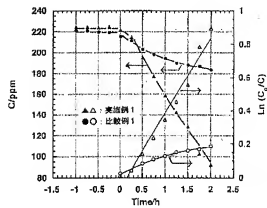
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D048 AA21 AB03 BA03X BA03Y
 BA06X BA06Y BA07X BA07Y
 BA08X BA08Y BA16X BA16Y
 BA21X BA21Y BA24X BA24Y
 BA41X BA41Y
 4G059 AA01 AC21 AC22 EA01 EA02
 EA04 EA05 EB02 GA01 GA05
 GA12
 4G069 AA03 BA01A BA01B BA02A
 BA02B BA04A BA04B BA05A
 BA05B BA14A BA14B BA48A
 BC22A BC22B BC35A BC35B
 BC55A BC55B CA10
 4H006 AA02 AA05 AC26 BA10 BA30

10